

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-302228

(43)Date of publication of application : 19.11.1996

(51)Int.Cl.

C09B 67/08

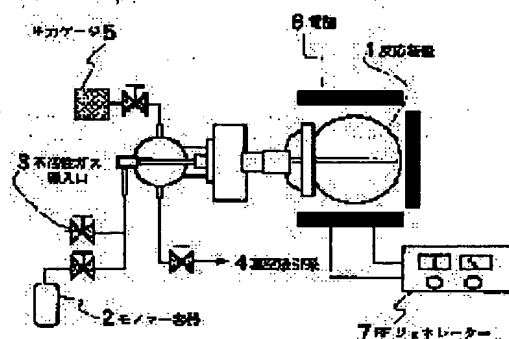
C08F 2/44

C08F 2/52

(21)Application number : 07-135853

(71)Applicant : NIPPON CHIBAGAIGII KK

(22)Date of filing : 09.05.1995

(72)Inventor : IHARA TATSUHIKO  
KIURA MITSUO**(54) ORGANIC PIGMENT HAVING SURFACE MODIFIED BY PLASMA-INITIATED POLYMERIZATION AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:****PURPOSE:** To produce an organic pigment excellent in dispersion stability in a solvent.**CONSTITUTION:** An organic pigment having 2-250m<sup>2</sup>/g specific surface area is charged into a reactor 1 and the interior of the system is deaerated. An inert gas is then introduced from an inert gas introduction port 3 and irradiated with a plasma. A monomer solution is subsequently introduced from a monomer container 2 into the reactional vessel to perform graft polymerization at 0.1-13wt.% pigment concentration in a solvent and 0.05-20wt.% monomer concentration. The graft ratio is 5-200wt.%.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the organic pigment excellent in the distributed stability in the solvent which \*\*\*\*\* and this organic pigment powder have the specific surface area of 2-250m<sup>2</sup> / g with the organic pigment powder in which liner polymer is carrying out the graft to the front face by the plasma initiation polymerization, and is characterized by the rate of a graft (weight of the liner polymer combined with the pigment front face to the weight of a pigment) being 5 - 200%.

[Claim 2] The organic pigment according to claim 1 as which a pigment is chosen from a pyrrolo pyrrole, perylene, Quinacridone, an azo pigment, anthraquinone, a phthalocyanine, dioxazine, isoindolinone, iso indoline, indigo, and kino FUTARON.

[Claim 3] The organic pigment according to claim 2 whose pigment is a pyrrolo pyrrole.

[Claim 4] The manufacture approach of an organic pigment excellent in the distributed stability in the solvent characterized by consisting of contacting a monomer solution in the organic pigment powder which carried out the inert gas plasma exposure and subsequently irradiated the organic pigment powder which has the specific surface area of 2-250m<sup>2</sup> / g, and performing graft polymerization, and monomer concentration carrying [ the pigment concentration in a solvent ] out this graft polymerization at 0.05 - 20 % of the weight 0.1 to 13% of the weight.

[Claim 5] The manufacture approach of an organic pigment according to claim 4 that the inert gas plasma is Ar, N<sub>2</sub>, helium, or Ne plasma.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the organic pigment excellent in the distributed stability in a solvent, and its manufacture approach. The pigment by this invention can be used for a coating, ink, etc. as a compounding agent of plastics.

[0002]

[Description of the Prior Art] the polymer of the former [ polymer / which a plasma initiation polymerization is the technique of making a plasma exposure start graft polymerization by postpolymerisation using the free radical therefore generated, and is obtained ] — the same — a repeat unit — having — a case — being alike — the conventional plasma polymerization method which serves as the structure of cross linkage repeatedly without a unit in the polymer generated when that the polymer of ultrahigh molecular weight is obtained irradiates the plasma through an intermediary in the description at the monomer itself is distinguished. Since the target monomer should just make the radical which can start graft polymerization form in a substrate front face when using this technique for surface treatment, the various radicals therefore generated are used for the peroxide radical which introduces and generates atmospheric air and oxygen, or the oxygen plasma exposure as an initiator, for example after the exposure by the inert gas plasma. As an object, although a high polymer film and fiber are cores, JP,7-82308,B is one of those indicated the use to fine particles, such as a pigment. However, the technique given [ this ] in an official report of the distributed stability in the solvent of the pigment obtained is still inadequate.

[0003]

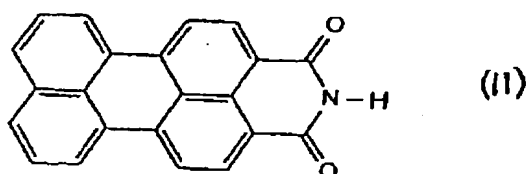
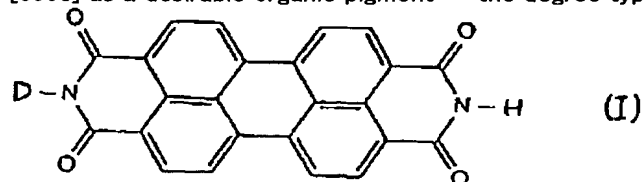
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at raising the distributed stability in the solvent of an organic pigment more about the surface treatment of the organic pigment powder by the plasma initiation polymerization by selecting the specific surface area of organic pigment powder, the pigment concentration in the case of graft polymerization, monomer concentration, the rate of a graft, etc.

[0004]

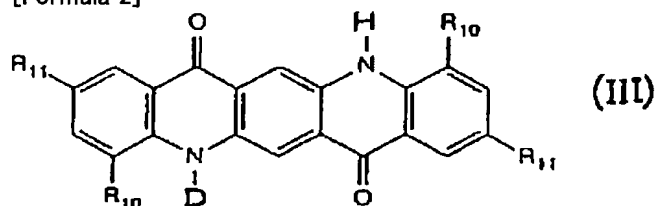
[Means for Solving the Problem] \*\*\*\*\* and this organic pigment powder have the specific surface area of 2-250m<sup>2</sup> / g with the organic pigment powder to which liner polymer is carrying out the graft of the pigment of this invention to the front face by the plasma initiation polymerization, and it is characterized by \*\* whose rate of a graft (weight of the liner polymer combined with the pigment front face to the weight of a pigment) is 5 - 200%. Moreover, the manufacture approach of the pigment of this invention consists of contacting a monomer solution in the organic pigment powder which carried out the inert gas plasma exposure and subsequently irradiated the organic pigment powder which has the specific surface area of 2-250m<sup>2</sup> / g, and performing graft polymerization, and is characterized by monomer concentration carrying [ the pigment concentration in a solvent ] out this graft polymerization at 0.05 - 20 % of the weight 0.1 to 13% of the weight.

[0005] Although the organic pigment used by this invention is chosen from the pigment of a pyrrolo pyrrole, perylene, Quinacridone, an azo pigment, anthraquinone, a phthalocyanine, dioxazine, isoindolinone, iso indoline, indigo, and a kino FUTARON system, its pigment of a pyrrolo pyrrole system is especially desirable.

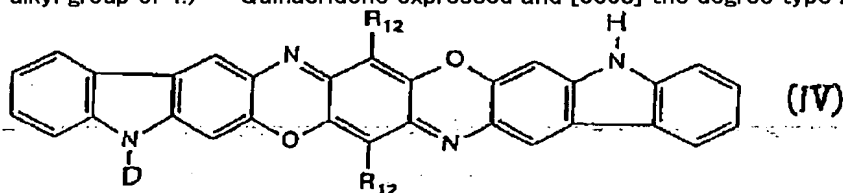
[0006] as a desirable organic pigment — the degree types I or II — [Formula 1]



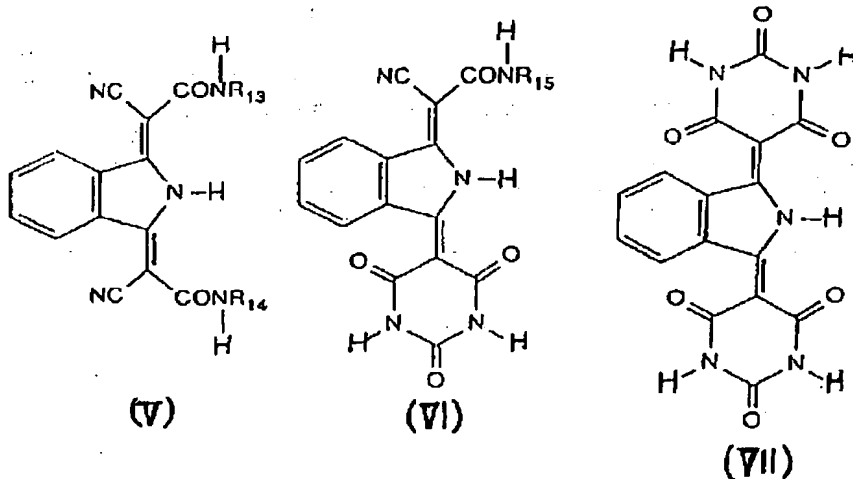
(— D expresses among a formula the phenyl group, the benzyl, or the phenethyl radical which may be permuted by a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 6, the halogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4.) — the piperylene carboxy imide expressed and [0007] the degree type III — [Formula 2]



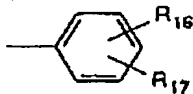
(— as for the inside R10 and R11 of a formula, a hydrogen atom, a halogen atom, a carbon number 1 or the alkyl group of 18, the carbon atomic number 1, the alkoxy group of 4, or a phenyl group is expressed independently to \*\*, and D expresses the phenyl group, the benzyl, or the phenethyl radical which may be permuted by a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 6, the halogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4.) — Quinacridone expressed and [0008] the degree type IV — [Formula 3]



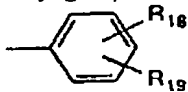
(— as for the inside R12 of a formula, a hydrogen atom, a halogen atom, or a carbon number expresses the alkyl group of 1-18, and D expresses the phenyl group, the benzyl, or the phenethyl radical which may be permuted by a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 6, the halogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4.) — dioxazine [0009] expressed A degree type (V), (VI), or (VII) [Formula 4]



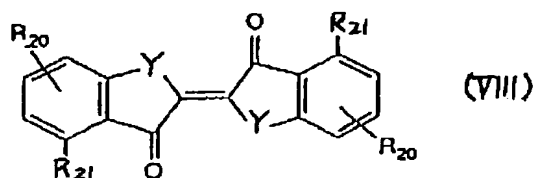
(The inside R13 of a formula is a degree type [\*\* 5].)



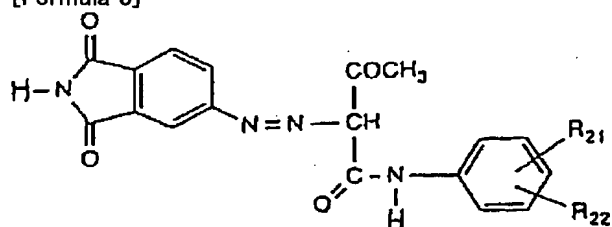
It comes out, the radical expressed is expressed and; R14 are a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 18, benzyl, or a degree type [\*\* 6].



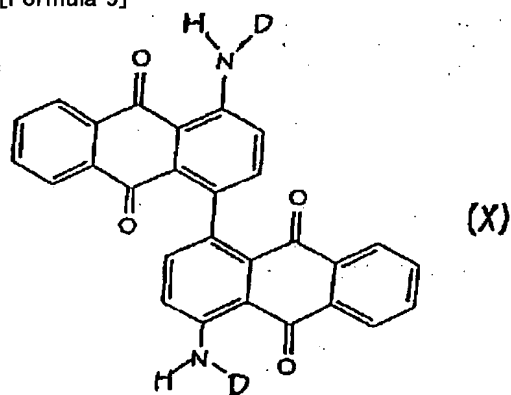
It comes out and the radical expressed is expressed; R15 have the same semantics as the definition of R13, mutually-independent [ of R16, and R17, R18 and R19 ] is carried out, and they express a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 18, the alkoxy group of the carbon atomic numbers 1-4, a halogen atom, or a trifluoromethyl radical. The iso indoline, [0010] which are expressed a degree type (VIII) — [Formula 7]



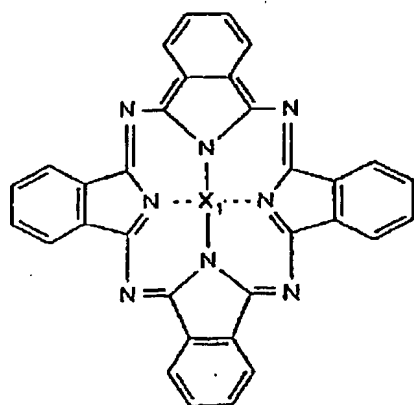
(— mutually-independent [ of R20 and R21 ] is carried out among a formula, a hydrogen atom, a cyano group, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 4, the carbon atomic number 1, the alkoxy group of 4, or a halogen atom is expressed, and Y expresses NH, S, or O.) — the indigo derivative expressed and [0011] Degree type (IX) [Formula 8]



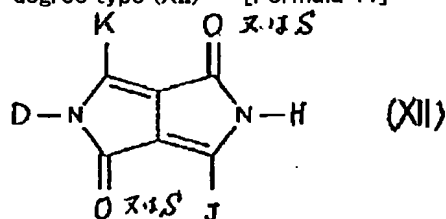
(Among a formula, mutually-independent [ of R21 and R22 ] is carried out, and they express a hydrogen atom, a halogen atom, the carbon atomic number 1, the alkyl group of 4 or the carbon atomic number 1 thru/or the alkoxy group of 4.) The azo bends imidazolone, [0012] which are come out of and expressed Degree type (X) [Formula 9]



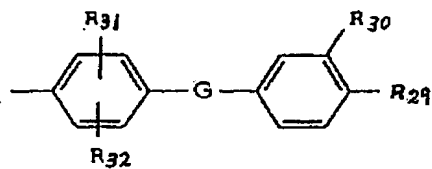
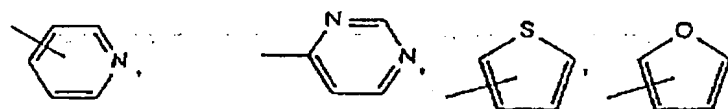
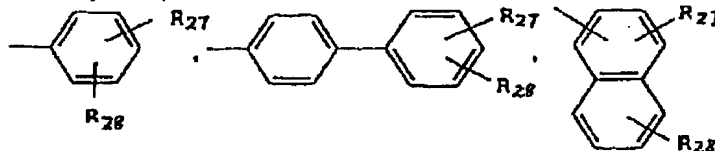
(— D expresses among a formula the phenyl group, the benzyl, or the phenethyl radical which may be permuted by a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 6, the halogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4.) — the anthra quinoid compound expressed and [0013] Degree type (XI) [Formula 10]



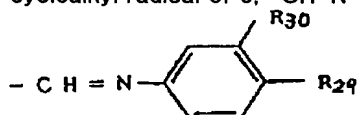
(— the inside X of a formula expresses H2, Zn, Cu, nickel, or Fe.) — the phthalocyanine expressed and [0014] a degree type (XII) — [Formula 11]



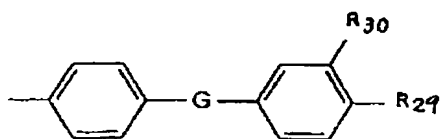
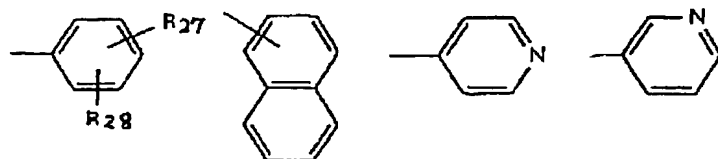
Mutually-independent is carried out and the inside K and J of [type is a degree type [\*\* 12].



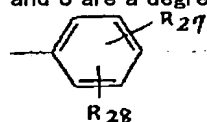
mutually-independent the inside R27 and R28 of a formula — carrying out — a hydrogen atom, a halogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 18, the carbon atomic number 1 or the alkoxy group of 18, the carbon atomic number 1 or the alkyl sulfhydryl group of 18, and a carbon atomic number — 1 thru/or the alkylamino radical of 18, a cyano group, a nitro group, a phenyl group, a trifluoromethyl radical, the carbon atomic number 5 or the cycloalkyl radical of 6, —CH=N— (the carbon atomic number 1 thru/or 18 alkyl groups), and a degree type [\*\* 13]



The radical come out of and expressed, an imidazolyl radical, a pyrazolyl radical, a thoria ZORIRU radical, A piperazinyl radical, a pyrrolyl radical, an oxazolyl radical, a bends oxazolyl radical, A benzothiazolyl radical, a benzimidazolyl radical, a morpholinyl radical, a piperidinyl radical, or a pyrrolidinyl radical is expressed. G expresses —CH2—, —CH(CH3)—, —C(CH3)2—, —CH=N—, —N=N—, —O—, —S—, —SO—, —SO2—, or —NR33—. It carries out mutually-independent [ of R29 and R30 ]. A hydrogen atom, a halogen atom, the carbon atomic number 1, or 6 alkyl groups, the carbon atomic number 1 thru/or the alkoxy group of 18, or a cyano group is expressed, mutually-independent [ of R31 and R32 ] is carried out, they express a hydrogen atom, a halogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 6, and R33 expresses a hydrogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 6. Expressing the radical expressed, D expresses the phenyl group, the benzyl, or the phenethyl radical which may be permuted by a hydrogen atom, the carbon atomic number 1 or the alkyl group of 6, the halogen atom or the carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4. ] It comes out and the pyrrolo [3 and 4-c] pyrrole expressed is used. A desirable pyrrolo pyrrole carries out mutually-independent [ of K and the J ] in the above-mentioned type degree type (XII), and is a degree type [\*\* 14].



mutually-independent the inside R27 and R28 of a formula — carrying out — a hydrogen atom, a chlorine atom, and a bromine atom — The carbon atomic number 1 thru/or the alkyl group of 4, the carbon atomic number 1 or the alkoxy group of 6, the carbon atomic number 1 or the alkylamino radical of 6, a cyano group, or a phenyl group is expressed. G - express O-, -NR33-, -N=N-, or -SO2-, R29 and R30 express a hydrogen atom, and R33 expresses a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group. It is the pyrrolo [3 and 4-c] pyrrole which is the radical expressed. Especially for a desirable pyrrolo pyrrole, it sets to the above-mentioned type degree type (XII), and K and J are a degree type [\*\* 15].

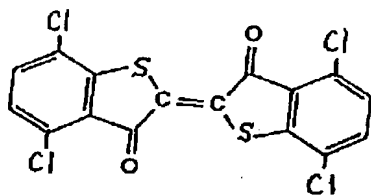
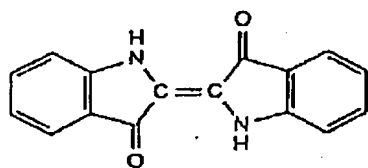
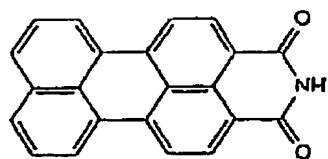
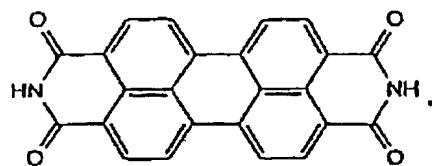


(— mutually-independent [ of the inside R27 and R28 of a formula ] is carried out, and it expresses a hydrogen atom, a methyl group, t-butyl, a chlorine atom, a bromine atom, a cyano group, or a phenyl group.) — it is the [3 and 4-c] pyrrole which is the radical expressed.

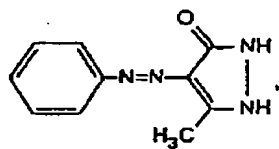
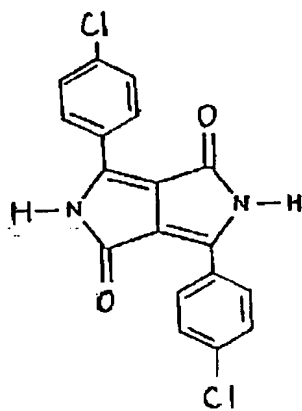
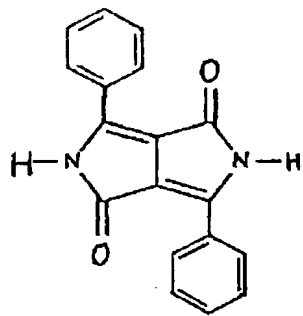
[0015] It is as follows when the example of the organic pigment which can be used is shown.

[Formula 16]

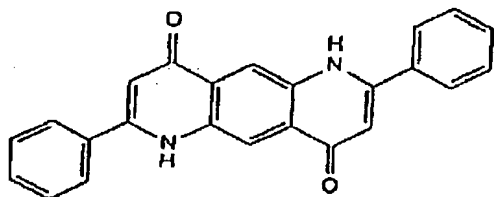
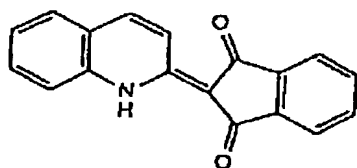
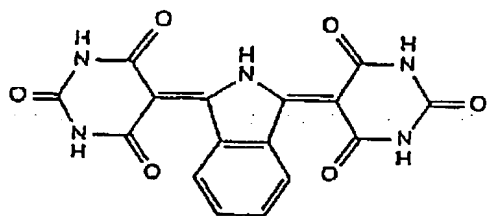
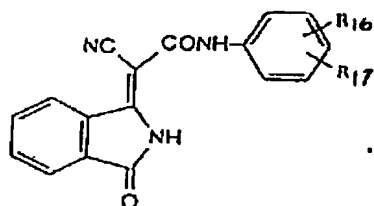
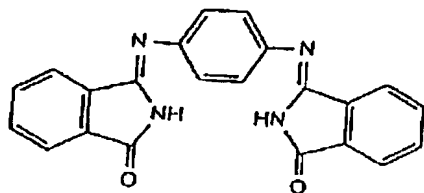




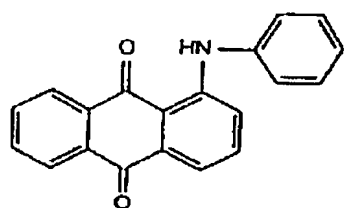
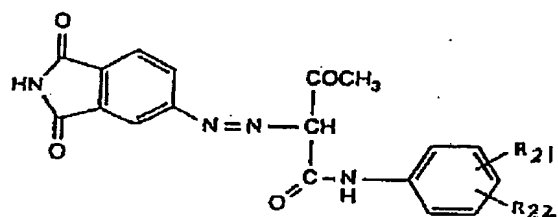
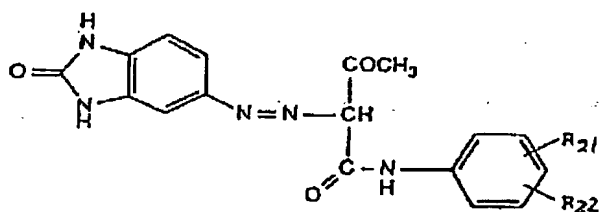
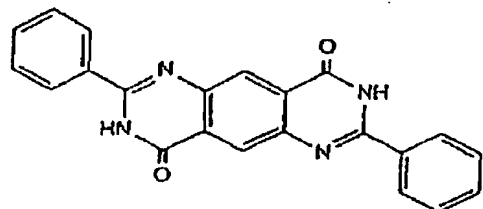
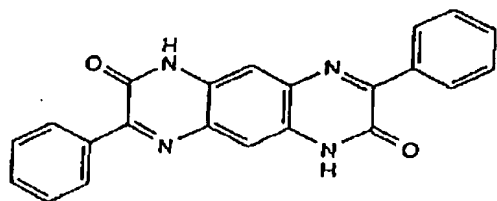
[Formula 17]



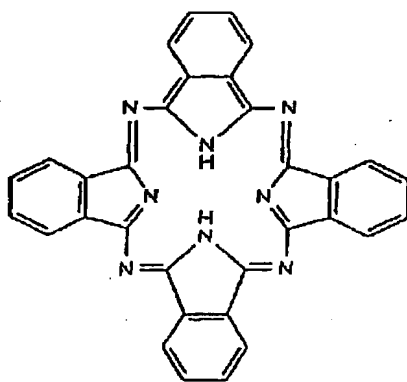
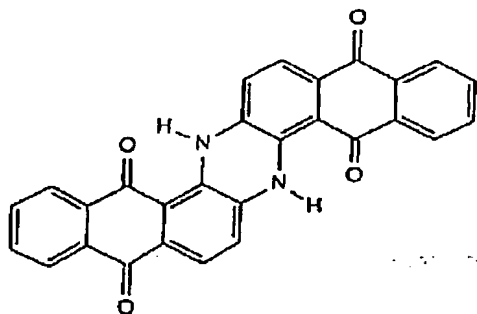
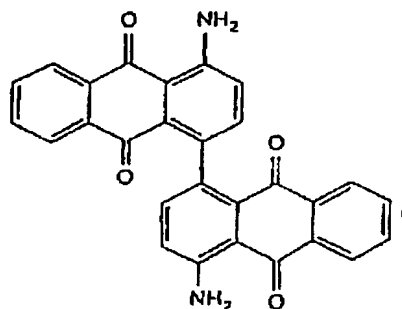
[Formula 18]



[Formula 19]



[Formula 20]



As for organic pigment powder, 2-250m<sup>2</sup> / g, and the thing that has the specific surface area of 10-80m<sup>2</sup> / g preferably are used. When specific surface area is below 2m<sup>2</sup> / g, the distributed stability of the obtained pigment is inadequate. Since there are few amounts of radicals generated by plasma exposure, this is considered because the amount of polymers which carries out a graft is inadequate for a pigment front face. On the other hand, in the case where specific surface area is more than 250m<sup>2</sup> / g, the obtained product gels and what functions to the purpose of using a pigment is not obtained any longer. Since there are too many amounts of radicals generated by plasma exposure, a radical polymerization advances quickly, and this is considered to be for crosslinking reaction to occur between polymers.

[0016] As a monomer used by this invention, according to a free radical device, all the vinyl compounds in which a polymerization is possible, For example, olefins, such as ethylene and a propylene; Dienes -1, for example, Buta, 3-diene, 2-methyl-Buta -1, 3-diene, 2-clo RUBUTA -1, 3-diene; styrene, an alpha-methyl-styrene; acrylic acid, and a methacrylic acid; Acrylate or methacrylate In methyl acrylate and methacrylate, ethyl acrylate, and a methacrylate list, for example, butyl acrylate and methacrylate; acrylamide, Methacrylamide, acrylonitrile, meta-acrylonitrile; Vinyl ester For example, vinyl acetate, vinyl propionate; Vinyl ether For example, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, and isobutyl vinyl ether; Vinyl ketones For example, a methyl vinyl ketone and a methyl isopropenyl ketone; they are an allyl compound, for example, allyl alcohol, an allyl chloride and an acetic-acid allyl compound; vinyl chloride, vinylidene-chloride; vinyl pyrrolidone, 2-methyl-2-oxazoline, etc. As a desirable monomer, they are acrylamide, methacrylamide, vinyl pyrrolidone, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, butyl methacrylate, and a vinyl chloride. Moreover, the mixture of two or more sorts of monomers can also be used.

[0017] Drawing 1 is an example of the plasma initiation graft polymerization equipment used for operation of this invention. the reactor which 1 may rotate in drawing, and 2 — in a monomer container and 3, a vacuum suction system and 5 show a pressure gage, and, as for an inert gas inlet and 4, 6 shows a 13.56MHzRF generator, as for an electrode and 7. The approach of this invention which used this polymerization equipment below is explained.

1) After teaching the organic pigment powder of specific surface area of  $2-250 \text{ m}^2 / \text{g}$  to a reactor 1 and deaerating the inside of a system to  $10^{-1} - 10^{-4} \text{ Torr}$  by the vacuum suction system 4, introduce inert gas (Ar, N<sub>2</sub>, helium, or Ne gas) from the inert gas inlet 3, rotating a reactor, and the energy of 5W-80W performs the exposure by the plasma for 10 minutes to 3 hours. It raises with the inert gas which used the pressure in an after [ a plasma exposure ] reaction container to  $1 - 100 \text{ Torr}$ .

2) Subsequently, introduce the monomer solution with which degassing of [ in the monomer container 2 connected to equipment ] is carried out beforehand in a reaction container, and perform graft polymerization for 10 minutes to 6 hours. The monomer concentration in the solvent in the case of graft polymerization is 0.5 - 10 % of the weight preferably 0.05 to 20% of the weight. Bridge formation-ization of the comrades of the polymer which monomer concentration generates at 20 % of the weight or more advances, and gelation takes place, and a non-graft-ized polymer generates, and the pigment excellent in the dispersibility over a solvent is not obtained. Moreover, if monomer concentration carries out conversion of the pigment front face effectively at 0.05 or less % of the weight, it cannot \*\*. Moreover, the pigment concentration in the solvent in the case of graft polymerization is 0.5 - 10 % of the weight preferably 0.1 to 13% of the weight. Since the radical concentration after a plasma exposure is too high when pigment concentration becomes 13% of the weight or more, ligation occurs between the pigments by which the graft was carried out, and a non-graft-ized polymer generates, and the pigment excellent in the dispersibility over a solvent is not obtained. Moreover, at 0.1 or less % of the weight, the effectiveness of the conversion of a pigment has bad pigment concentration.

3) Solvents (a tetrahydrofuran, an acetone, water, alcohol, toluene, benzene, etc.) wash the obtained pigment, and remove an unreacted monomer and the polymer which is not graft-ized. The vacuum drying of the graft-ized pigment is carried out at 20-80 degrees C. Although the pigment the polymer is carrying out [ the pigment ] the graft to the front face at 5 - 200% is obtained in this invention, this polymer is liner polymer which consists of a repeat unit of the used monomer, and the polymer and the non-graft polymer which constructed the bridge are not included substantially.

[0018]

[Example]

(Example 1) The specific surface area deaerated beforehand teaches the reactor 1 which showed diphenyl pyrrolo pyrrole (Cromophtalred; it is called Following DPP) 1g of  $15.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  to drawing 1. After deaerating the inside of a system to 0.6torr(s), the plasma exposure was performed by 20W for 1 hour, having introduced argon gas in the reactor and rotating equipment from the inert gas inlet 3. The pressure after a plasma exposure and in a reaction container was raised by the gas used for plasma exposure processing to 10torr extent, it deaerated beforehand, 30ml of acrylamide water solutions was introduced in the reaction container 5% from the monomer container 2 linked to equipment, and graft polymerization was performed at the room temperature for 1 hour. A solvent washes the obtained pigment, a vacuum drying is carried out at 20-80 degrees C, and a graft-ized pigment is obtained.

(Example 2) Instead of the acrylamide water solution, the acrylamide water solution was used 1% 5%, and the example 1 was repeated.

(Example 3) Instead of chromophtal red, tetra-chloro indigo (TCTI) 0.5g of specific surface area of  $25.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  was used, 30ml of tetrahydrofuran (THF) solutions of a vinyl pyrrolidone (VP) was used 1% instead of the acrylamide water solution 5%, and the example 1 was repeated.

(Example 4) It is N<sub>2</sub> instead of Ar plasma. The exposure by the plasma was performed and the example 1 was repeated.

(Example 5) The vinyl acetate 1% toluene solution was used instead of the acrylamide water solution 5%, and the example 1 was repeated.

(Example 1 of a comparison) DPP 1g, polyacrylamide 0.2g, glass bead 50g, and 80ml of water were put into the 200ml mayonnaise bottle, and the ball mill distributed for 6 hours.

(Example 2 of a comparison) The example 1 of a comparison was repeated instead of DPP using 1g of TCTI pigments, and the tetrahydrofuran solution which contains polyvinyl-pyrrolidone 0.2g instead of polyacrylamide.

(Example 3 of a comparison) The toluene solution of polyvinyl acetate was used instead of the polyacrylamide water solution, and the example 1 of a comparison was repeated.

(Example 4 of a comparison) The example 1 of a comparison was carried out, without adding a polyacrylamide water solution (namely, only in case of ball mill processing of a pigment).

[0019] (Evaluation trial of the distributed stability of a pigment) About the pigment of the above-mentioned examples 1-5 and the examples 1-4 of a comparison, the evaluation trial of distributed stability was performed as follows. 1g of processed pigments is distributed with an ultrasonic washing vessel in 50-100ml of solvents for 10 minutes to 1 hour. In the case of the example of a comparison, dispersion liquid are created by the usual ball mill distribution. The obtained distributed solution is put, has a rate to the charge of the pigment which exists in the finishing liquid on distribution of one day after, and makes it the scale of stability.

うわすみ液中の顔料の量

分散安定性 (%) =

顔料の仕込み量

The obtained result is shown in Table 1.

(表1)

No.	複合体 グラフトポリマー／顔料	分散媒	1日後の上ずみ 液中の顔料の量 (%)
実施例 1	ポリアクリルアミド／DPP	水	95
2	ポリアクリルアミド／DPP	THF	92
3	PVP／TCTI	THF	98
4	ポリアクリルアミド／DPP	水	87
5	ポリビニルアセテート／DPP	トルエン	90
比較例 1	ポリアクリルアミド／DPP	水	25
2	PVP／TCTI	THF	30
3	ポリビニルアセテート／DPP	トルエン	14
4	DPP	水	0

[0020] (Example of a trial) The charge of a pigment and monomer concentration were changed and the example 1 was repeated. The condition in the reaction container of the pigment immediately after graft polymerization is shown in the next tables 2-4. For Table 2, in the case of Ar plasma treatment, Table 3 is N2. The case of plasma treatment and Table 3 are the cases where plasma treatment is not carried out.

表2 : Ar プラズマ処理

		モノマー濃度 (%)		
		1 %	5 %	10 %
顔料量 (g)	1 g	D	D	D
	5 g	D, UD	D, UD	D, UD
	10 g	D, UD	Coag(soft)	Coag(hard)

表3 : N<sub>2</sub> プラズマ処理

		モノマー濃度 (%)		
		1 %	5 %	10 %
顔料量 (g)	1 g	D	D	D
	5 g	D, UD	D, UD	D, UD
	10 g	D, UD	Viscous	Coag(soft)

表4 : プラズマ処理なし

		モノマー濃度 (重量%)		
		1 %	5 %	10 %
顔料量 (g)	1 g	D	D	D
	5 g	SC	SC	SC
	10 g	SC	SC	SC

D: It is distributing. Viscous : It is viscous. There is a pigment which is not UD(ed) : distributed. SC: The shape of a software cake Coag: Form the coagulation object.

Although the condition of the pigment immediately after graft polymerization is a thing in the condition that the charge of a pigment distributed in the case of 1g (the pigment concentration at the time of being graft polymerization is about 3.3 % of the weight), and 1 - 10 % of the weight of monomer concentration so that clearly from the above-mentioned tables 2 and 3 If the charge of a pigment increases with 5g (the pigment concentration at the time of being graft polymerization is about 16.5 % of the weight), and 10g (the pigment concentration in the case of graft polymerization is about 33.3 % of the weight) The pigment (gelled pigment) which is not distributed comes (D, UD) to be included, and a further viscous product or a coagulation object generates. Moreover, when not carrying out plasma treatment (Table 4), since the mixture of the pigment and polymer which have not carried out a graft generates and the polymer has not carried out the graft of the pigment obtained, the dispersibility over a solvent does not improve.

[0021]

[Effect of the Invention] In this invention, when specific surface area adopted the thing of 2-250m<sup>2</sup> / g as an organic pigment, the radical of a moderate amount required for the conversion on the front face of a pigment generates by plasma exposure, the pigment the polymer carried out [ the pigment ] the graft to the front face at 5 -



200% by graft polymerization is obtained, this graft polymer is liner polymer which consists of a repeat unit of the used monomer, and the polymer and the non-graft polymer which constructed the bridge are not included substantially. Being able to distribute easily the organic pigment powder of this invention of such a configuration to various solvents, the distributed stability in the dispersion liquid obtained is extremely excellent. Therefore, the organic pigment powder of this invention is useful as a coating or a pigment for ink as a compounding agent to plastics. Moreover, in the manufacture approach of this invention, the pigment with which the distributed stability over very few solvents of the polymer which constructed the bridge when 0.1 - 13 % of the weight and monomer concentration carried out at 0.05 - 20 % of the weight, and a non-graft polymer in which liner polymer carried out the graft to the front face substantially was excellent in the pigment concentration in a solvent in graft polymerization is obtained.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view of the plasma initiation graft polymerization equipment used for operation of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Reactor
- 2 Monomer Container
- 3 Inert Gas Inlet
- 4 Vacuum Suction System
- 5 Pressure Gage
- 6 Electrode
- 7 RF Generator

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

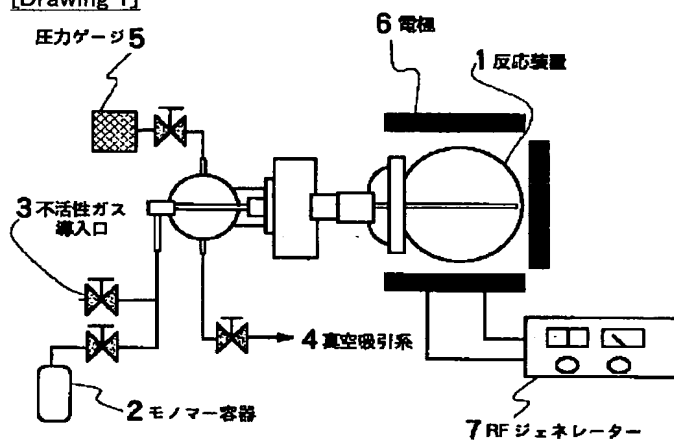
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-302228

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/08			C 0 9 B 67/08	C
C 0 8 F 2/44	M C R		C 0 8 F 2/44	M C R
2/52	M D Y		2/52	M D Y

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平7-135853

(22)出願日 平成7年(1995)5月9日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年11月10日～  
11月11日 社団法人色材協会主催の「1994年度色材研究  
発表会」において文書をもって発表

(71)出願人 000229209

日本チバガイギー株式会社  
兵庫県宝塚市美幸町10番66号

(72)発明者 井原 辰彦

広島県広島市南区向洋新町2-18-6

(72)発明者 木ト 光夫

広島県賀茂郡黒瀬町切田305-10

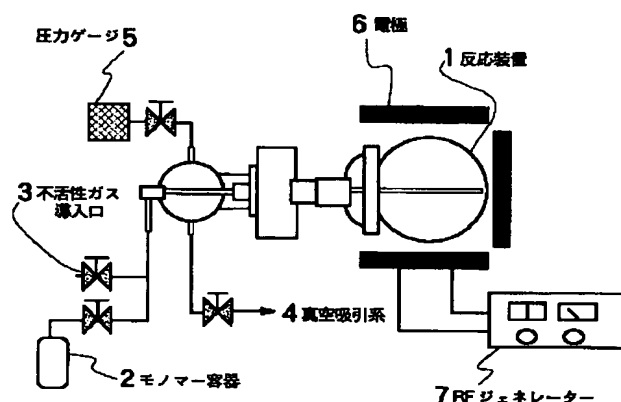
(74)代理人 弁理士 萼 経夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 プラズマ開始重合により表面改質された有機顔料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 溶媒中における分散安定性に優れた有機顔料  
及びその製造法

【構成】 比表面積2～250m<sup>2</sup>/gの有機顔料粉末  
を反応装置1に仕込み、系内を脱気した後、不活性ガス  
導入口3より不活性ガスを導入し、プラズマによる照射  
を行なった後、モノマー容器2からモノマー溶液を反  
応容器内に導入し、グラフト重合を行う。グラフト重合  
は、溶媒中0.1～13重量%の顔料濃度及び0.05  
～20重量%のモノマー濃度で実施する。グラフト率は  
5～200%。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プラズマ開始重合により表面に線状ポリマーがグラフトしている有機顔料粉末であつて、該有機顔料粉末は  $2 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有し、グラフト率（顔料の重量に対する顔料表面に結合している線状ポリマーの重量）が  $5 \sim 200\%$  であることを特徴とする溶媒中における分散安定性に優れた有機顔料。

【請求項 2】 顔料が、ピロロピロール、ペリレン、キナクリドン、アゾ顔料、アントラキノ、フタロシアニン、ジオキサジン、イソインドリノン、イソインドリン、インジゴ及びキノフタロンから選択される請求項 1 記載の有機顔料。

【請求項 3】 顔料が、ピロロピロールである請求項 2 記載の有機顔料。

【請求項 4】  $2 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する有機顔料粉末に不活性ガスプラズマ照射し、ついで照射した有機顔料粉末をモノマー溶液と接触してグラフト重合を行うことからなり、該グラフト重合を溶媒中顔料濃度が  $0.1 \sim 13$  重量%、モノマー濃度が  $0.05 \sim 20$  重量%で実施することを特徴とする溶媒中における分散安定性に優れた有機顔料の製造方法。

【請求項 5】 不活性ガスプラズマが、Ar、N<sub>2</sub>、He 又は Ne プラズマである請求項 4 記載の有機顔料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、溶媒中における分散安定性に優れた有機顔料及びその製造方法に関する。本発明による顔料は、プラスチックの配合剤として、或いは塗料、インク等に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】 プラズマ開始重合とは、プラズマ照射によつて生成するフリーラジカルを利用して後重合でグラフト重合を開始させる手法で、得られるポリマーは従来のポリマーと同様、繰り返し単位を持ち、場合によつては超高分子量のポリマーが得られるのが特徴で、モノマー自体にプラズマを照射することにより生成するポリマーが繰り返し単位を持たず架橋構造となる従来のプラズマ重合とは区別される。この手法を表面改質に利用する場合、目的のモノマーがグラフト重合を開始できるラジカルを基質表面に形成させてやれば良いので、例えば、不活性ガスプラズマによる照射後、大気や酸素を導入して生成するパーオキシドラジカルや酸素プラズマ照射によつて生成する種々のラジカルがイニシエータとして利用されている。対象としては、高分子フィルムや繊維が中心であるが、顔料などの粉体に対する利用を開示したものとしては特公平 7-82308 号公報がある。しかしながら該公報記載の技術では、得られる顔料

の溶媒中の分散安定性は、まだ不十分である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プラズマ開始重合による有機顔料粉末の表面改質に関するものであり、有機顔料粉末の比表面積、グラフト重合の際の顔料濃度、モノマー濃度、グラフト率等を選定することにより有機顔料の溶媒中における分散安定性をより向上させることを目的とする。

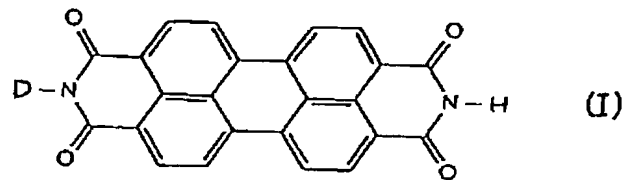
## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の顔料は、プラズマ開始重合により表面に線状ポリマーがグラフトしている有機顔料粉末であつて、該有機顔料粉末は  $2 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有し、グラフト率（顔料の重量に対する顔料表面に結合している線状ポリマーの重量）が  $5 \sim 200\%$  であることを特徴とする。また、本発明の顔料の製造方法は、 $2 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する有機顔料粉末に不活性ガスプラズマ照射し、ついで照射した有機顔料粉末をモノマー溶液と接触してグラフト重合を行うことからなり、該グラフト重合を溶媒中顔料濃度が  $0.1 \sim 13$  重量%、モノマー濃度が  $0.05 \sim 20$  重量%で実施することを特徴とする。

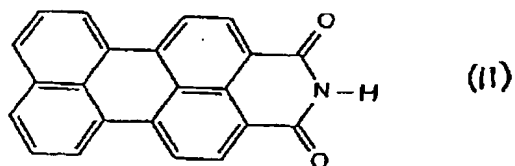
【0005】 本発明で使用される有機顔料は、ピロロピロール、ペリレン、キナクリドン、アゾ顔料、アントラキノ、フタロシアニン、ジオキサジン、イソインドリノン、イソインドリン、インジゴ及びキノフタロン系の顔料から選択されるが、特にピロロピロール系の顔料が好ましい。

【0006】 好ましい有機顔料としては、次式 I または II

## 30 【化 1】



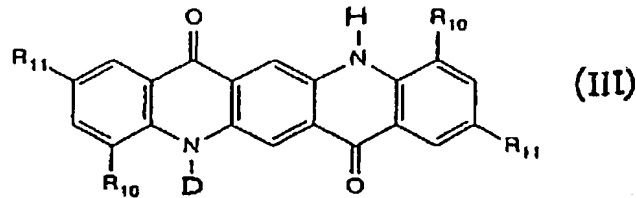
40



（式中、Dは水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、ハロゲン原子または炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基で置換されていても良いフェニル基、ベンジル基またはフェネチル基を表わす。）で表わされるピペリレンカルボキシイミド、

## 【0007】 次式 III

## 【化 2】

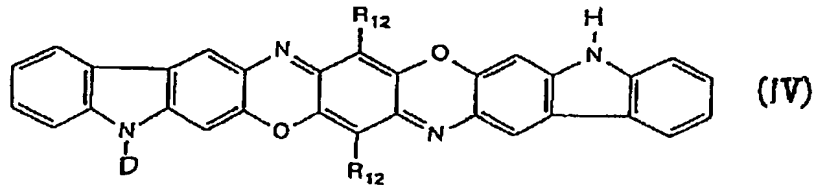


(式中 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は互に独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1乃至18のアルキル基、炭素原子数1乃至4のアルコキシ基またはフェニル基を表わし、Dは水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、ハロゲン原子または炭素原子数1乃至4のアルキル基で置換されて\*

※いても良いフェニル基、ベンジル基またはフェネチル基を表わす。) で表わされるキナクリドン、

【0008】次式IV

【化3】

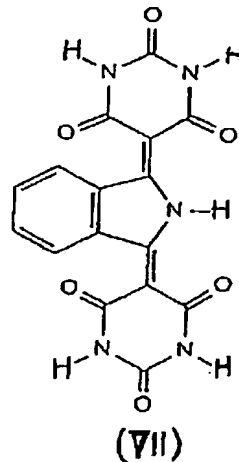
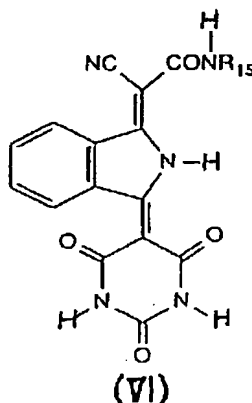
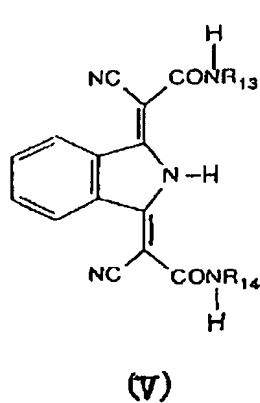


(式中 $R_{12}$ は水素原子、ハロゲン原子または炭素数が1~18のアルキル基を表わし、Dは水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、ハロゲン原子または炭素原子数1乃至4のアルキル基で置換されていても良いフェニル

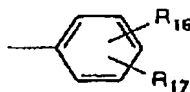
※ル基、ベンジル基またはフェネチル基を表わす。) で表わされるジオキサジン

【0009】次式(V), (VI)または(VII)

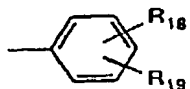
【化4】



(式中 $R_{13}$ は、次式【化5】



で表わされる基を表わし;  $R_{14}$ は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ベンジル基または次式【化6】

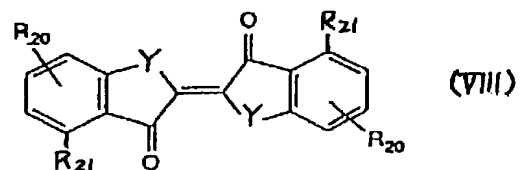


で表わされる基を表わし;  $R_{15}$ は $R_{13}$ の定義と同じ意味を有し;  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ 及び $R_{19}$ は互に独立して、水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、炭素原

子数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子またはトリフルオロメチル基を表わす。) で表わされるイソインドリン、

40 【0010】次式(VIII)

【化7】



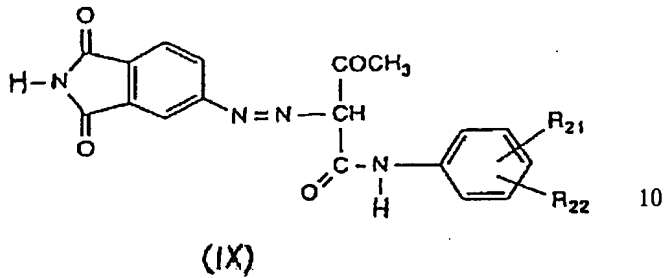
(式中、 $R_{20}$ 及び $R_{21}$ は互に独立して、水素原子、シアノ基、炭素原子数1乃至4のアルキル基、炭素原子数1乃至4のアルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、

5

Yは、NH、S又はOを表わす。)で表わされるインジゴ誘導体、

【0011】次式(IX)

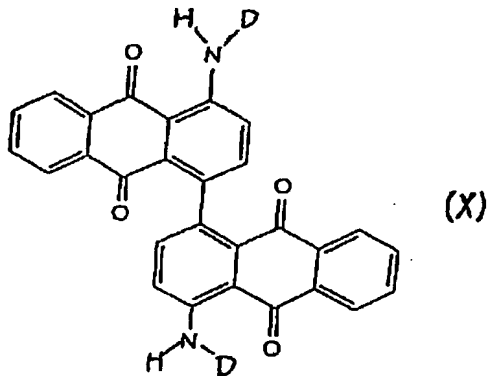
【化8】



(式中、R<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至4のアルキル基または炭素原子数1乃至4のアルコキシ基を表わす。で表わされるアゾベンズイミダゾロン、

【0012】次式(X)

【化9】



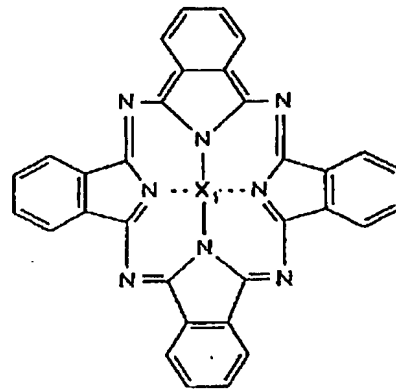
(式中、Dは水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、ハロゲン原子または炭素原子数1乃至4のアルキル基で置換されていても良いフェニル基、ベンジル基また

6

はフェネチル基を表わす。)で表わされるアントラキノイド化合物、

【0013】次式(XI)

【化10】

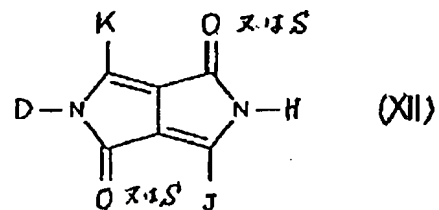


(XI)

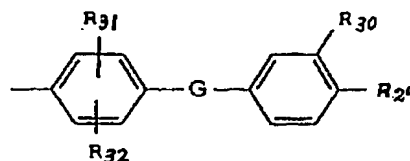
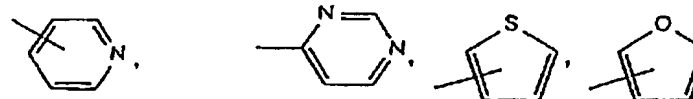
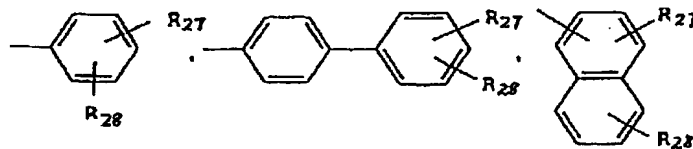
20 (式中XはH<sub>2</sub>、Zn、Cu、NiまたはFeを表わす。)で表わされるフタロシアニン、

【0014】次式(XII)

【化11】



30 (式中K及びJは互いに独立して次式【化12】

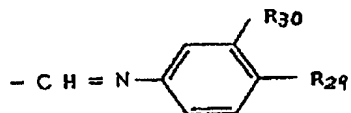


(式中R<sub>27</sub>及びR<sub>28</sub>は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、炭素原子

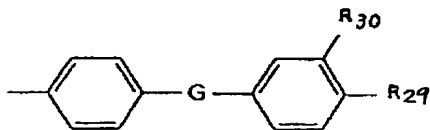
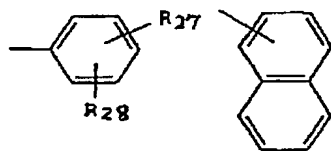
7

数 1 乃至 18 のアルコキシ基、炭素原子数 1 乃至 18 のアルキルメルカプト基、炭素原子数が 1 乃至 18 のアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基、トリフルオロメチル基、炭素原子数 5 乃至 6 のシクロアルキル基、 $-\text{CH}=\text{N}-$  (炭素原子数 1 乃至 18 アルキル基)、次式

【化 13】

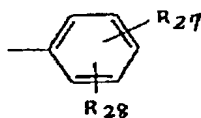


で表わされる基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ピペラジニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンズイミダゾリル基、モルフォリル基、ピペリジニル基またはピロリジニル基を表わし、Gは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$  \*



(式中  $\text{R}_{27}$  及び  $\text{R}_{28}$  は互いに独立して水素原子、塩素原子、臭素原子、炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキルアミノ基、シアノ基またはフェニル基を表し、Gは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}_{33}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$  または  $-\text{SO}_2-$  を表わし、 $\text{R}_{29}$  及び  $\text{R}_{30}$  は水素原子を表わし、 $\text{R}_{33}$  は水素原子、メチル基またはエチル基を表す。) で表わされる基であるピロロ〔3, 4-c〕ピロールである。特に好ましい、ピロロピロールは、上記式次式 (XII) において、K 及び J が次式

【化 15】



(式中  $\text{R}_{27}$  及び  $\text{R}_{28}$  は互いに独立して水素原子、メチル基、t-ブチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基またはフェニル基を表わす。) で表わされる基であるピロロ〔3, 4-c〕ピロールである。

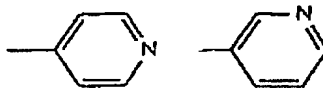
【0015】使用し得る有機顔料の具体例を示すと次のとおりである。

【化 16】

8

\* $-, -\text{N}=\text{N}-, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{SO}-, -\text{SO}_2-$  または  $-\text{NR}_{33}-$  を表わし、 $\text{R}_{29}$  及び  $\text{R}_{30}$  は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 18 のアルコキシ基またはシアノ基を表わし、 $\text{R}_{31}$  及び  $\text{R}_{32}$  は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表わし、 $\text{R}_{33}$  は水素原子または炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表わす。) で表わされる基を表し、D は水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、ハロゲン原子または炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基で置換されていても良いフェニル基、ベンジル基またはフェネチル基を表わす。) で表されるピロロ〔3, 4-c〕ピロールが使用される。好ましいピロロピロールは、上記式次式 (XII) において、K 及び J は互いに独立して次式

【化 14】



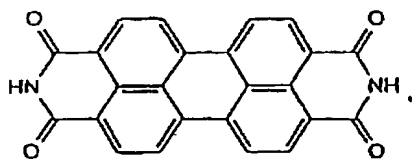
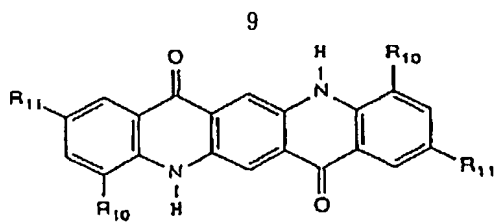


(6)

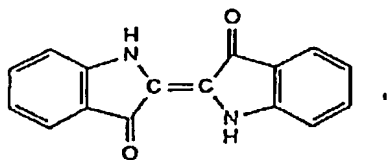
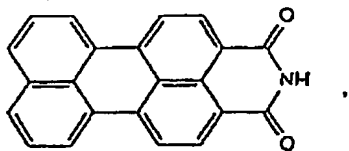
特開平 8 - 3 0 2 2 2 8

10

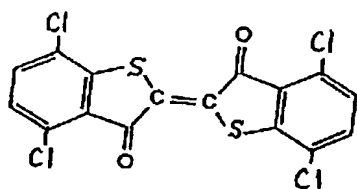
【化 1 7】

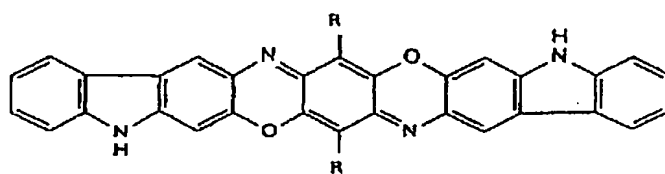
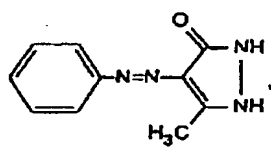
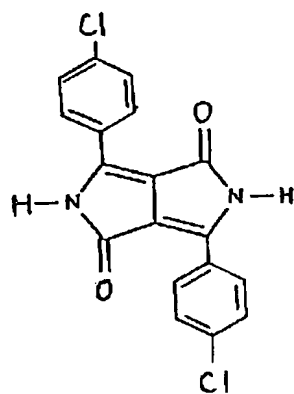
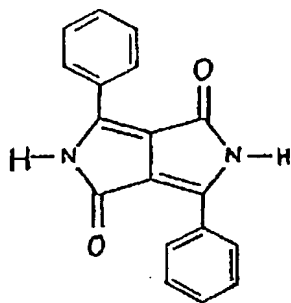


10



20

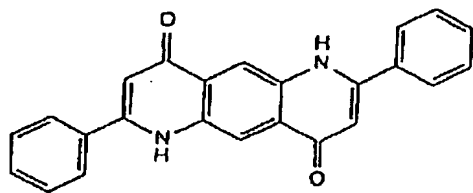
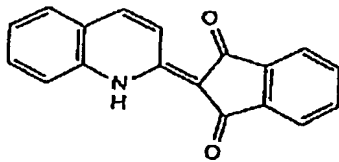
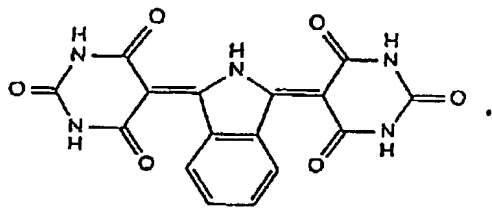
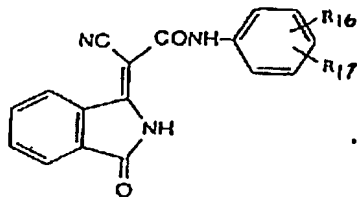
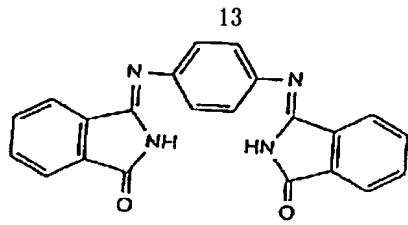




【化 18】

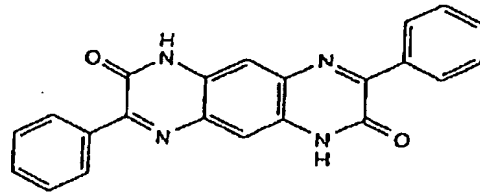
(8)

特開平 8-302228

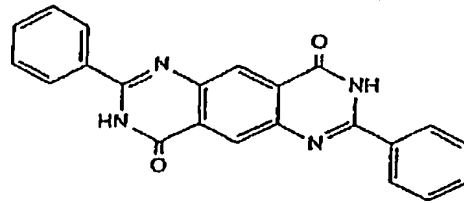


【化 19】

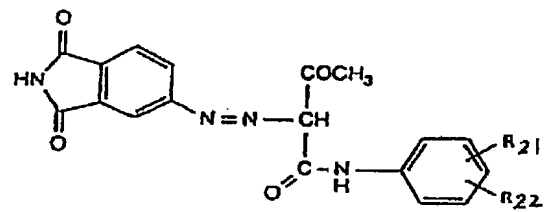
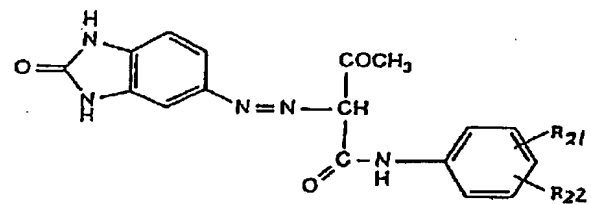
14



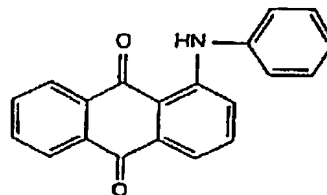
10



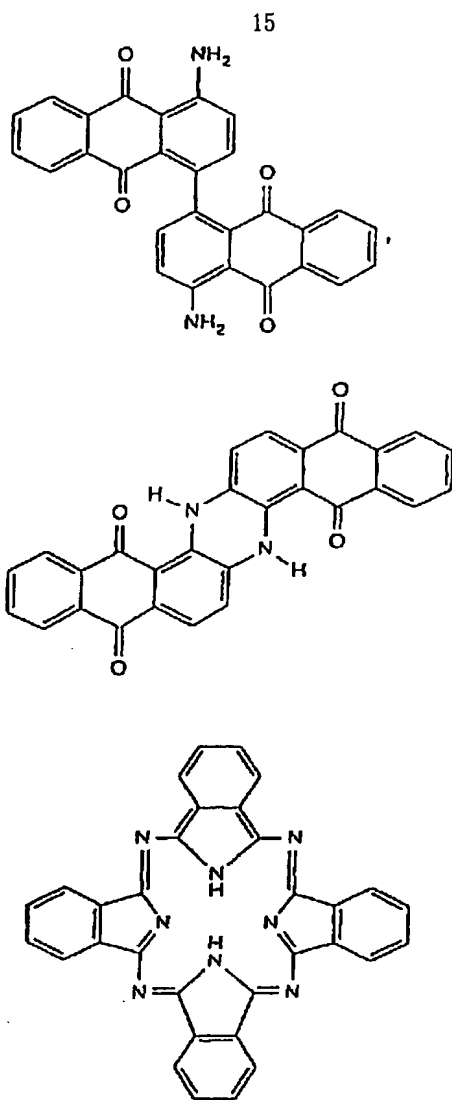
20



30



【化 20】



有機顔料粉末は、 $2 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは  $10 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有するものが使用される。比表面積が  $2 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の場合には、得られた顔料の分散安定性が不十分である。これは、プラズマ照射により生成するラジカル量が少ないため顔料表面にグラフトするポリマー量が不十分であるためと考えられる。一方、比表面積が  $250 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の場合では、得られた生成物がゲル化してしまい、もはや顔料の使用目的に対し機能するものが得られない。これは、プラズマ照射により生成するラジカル量が多過ぎるためにラジカル重合が急速に進行し、ポリマー間で架橋反応が起こるためであると考えられる。

【0016】本発明で使用されるモノマーとしては、フリーラジカル機構により重合可能な全てのビニル化合物、例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン類；ジエン類、例えばブター-1, 3-ジエン、2-メチルブター-1, 3-ジエン、2-クロルブター-1, 3-ジエン；スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレン；アクリル酸及びメタクリル酸；アクリレート類又はメタアクリレート

類、例えばメチルアクリレート及びメタクリレート、エチルアクリレート及びメタクリレート並びにブチルアクリレート及びメタクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル；ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート；ビニルエーテル類、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル及びイソブチルビニルエーテル；ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン及びメチルイソプロペニルケトン；アリル化合物、例えばアリルアルコール、塩化アリル及び酢酸アリル；塩化ビニル、塩化ビニリデン；ビニルピロリドン、2-メチル-2-オキサゾリン等である。好ましいモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート及び塩化ビニルである。また2種以上のモノマーの混合物を使用することもできる。

【0017】図1は、本発明の実施に使用されるプラズマ開始グラフト重合装置の一例である。図において、1は回転する反応装置、2はモノマー容器、3は不活性ガス導入口、4は真空吸引系、5は圧力ゲージ、6は電極及び7は13.56 MHz RFジェネレーターを示す。以下該重合装置を使用した本発明の方法を説明する。

1) 比表面積  $2 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  の有機顔料粉末を反応装置1に仕込み、系内を真空吸引系4により  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$  に脱気した後、反応装置を回転しつつ不活性ガス導入口3より不活性ガス ( $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$  又は  $\text{Ne}$  ガス) を導入し、プラズマによる照射を  $5 \text{ W} \sim 80 \text{ W}$  のエネルギーにて10分～3時間行う。プラズマ照射後反応容器内の圧力を使用した不活性ガスにて  $1 \sim 100 \text{ Torr}$  に上げる。

2) ついで、装置に接続されているモノマー容器2中の予め脱気されているモノマー溶液を反応容器内に導入し、グラフト重合を10分～6時間行う。グラフト重合の際の溶媒中のモノマー濃度は  $0.05 \sim 20$  重量%、好ましくは  $0.5 \sim 10$  重量%である。モノマー濃度が20重量%以上では生成するポリマーの同士の架橋化が進行しゲル化が起こり、また未グラフト化ポリマーが生成し、溶媒に対する分散性に優れた顔料が得られない。またモノマー濃度が  $0.05$  重量%以下では顔料表面を有効に変成することができない。また、グラフト重合の際の溶媒中の顔料濃度は  $0.1 \sim 13$  重量%、好ましくは  $0.5 \sim 10$  重量%である。顔料濃度が13重量%以上になると、プラズマ照射後のラジカル濃度が高過ぎるため、グラフトされた顔料間で連結反応が起こり、また未グラフト化ポリマーが生成し、溶媒に対する分散性に優れた顔料が得られない。また顔料濃度が  $0.1$  重量%以下では、顔料の変成の効率が悪い。

3) 得られた顔料を溶剤（テトラヒドロフラン、アセトン、水、アルコール、トルエン、ベンゼン等）で洗浄し、未反応のモノマー及びグラフト化されていないポリマーを除去する。グラフト化顔料を20～80℃にて真空乾燥する。本発明では、表面に5～200%でポリマーがグラフトしている顔料が得られるが、該ポリマーは使用したモノマーの繰り返し単位からなる線状ポリマーであり、架橋したポリマー及び未グラフトポリマーは実質的に含んでいない。

#### 【0018】

##### 【実施例】

（実施例1）予め脱気した比表面積が15.2 m<sup>2</sup>/gのジフェニルピロピロール（Cromophtalred；以下DPPという）1gを図1に示した反応装置1に仕込む。系内を0.6 torrに脱気した後、不活性ガス導入口3よりアルゴンガスを反応装置内に導入し、装置を回転しながらプラズマ照射を20Wで1時間行った。プラズマ照射後、反応容器内の圧力をプラズマ照射処理に用いたガスで10 torr程度に上げ、あらかじめ脱気し、装置に接続しておいたモノマー容器2から5%アクリルアミド水溶液30mlを反応容器内に導入し、室温で1時間グラフト重合を行った。得られた顔料を溶剤で洗浄し、20～80℃で真空乾燥してグラフト化顔料を得る。

（実施例2）5%アクリルアミド水溶液の代わりに、1%アクリルアミド水溶液を用い、実施例1を繰返した。

（実施例3）クロモフタルレッドの代わりに、比表面積25.5 m<sup>2</sup>/gのテトラクロロインジゴ（TCTI）0.5gを用い、5%アクリルアミド水溶液の代わりに1%ビニールピロリドン（VP）のテトラヒドロフラン

（THF）溶液30mlを用いて実施例1を繰返した。

（実施例4）Arプラズマの代わりにN<sub>2</sub>プラズマによる

照射を行って実施例1を繰返した。

（実施例5）5%アクリルアミド水溶液の代わりにビニルアセテート1%のトルエン溶液を用いて実施例1を繰返した。

（比較例1）DPP 1g、ポリアクリルアミド0.2g、ガラスビーズ50g、及び水80mlを200mlのマヨネーズビンに入れ6時間ボールミルにて分散した。

（比較例2）DPPの代わりにTCTI顔料1g、ポリアクリルアミドの代わりにポリビニルピロリドン0.2gを含むテトラヒドロフラン溶液を使用して比較例1を繰返した。

（比較例3）ポリアクリルアミド水溶液の代わりにポリビニルアセテートのトルエン溶液を使用して、比較例1を繰返した。

（比較例4）ポリアクリルアミド水溶液を添加することなく比較例1を実施した（即ち顔料のボールミル処理のみ）。

【0019】（顔料の分散安定性の評価試験）上記実施例1～5及び比較例1～4の顔料について、分散安定性の評価試験を次のようにして行った。処理された顔料1gを溶媒50～100ml中に超音波洗滌器にて10分～1時間分散させる。比較例の場合は、通常のボールミル分散により分散液を作成する。得られた分散溶液は静置し、1日後の分散上ずみ液中に存在する顔料の仕込み量に対する割合をもって、安定性の尺度とする。

うわずみ液中の顔料の量

分散安定性(%) =  $\frac{\text{うわずみ液中の顔料の量}}{\text{顔料の仕込み量}}$

顔料の仕込み量

30 得られた結果を表1に示す。

(表 1)

No.	複合体 グラフトポリマー／顔料	分散媒	1日後の上ずみ 液中の顔料の量 (%)
実施例 1	ポリアクリルアミド／DPP	水	95
2	ポリアクリルアミド／DPP	THF	92
3	PVP／TCTI	THF	98
4	ポリアクリルアミド／DPP	水	87
5	ポリビニルアセテート／DPP	トルエン	90
比較例 1	ポリアクリルアミド／DPP	水	25
2	PVP／TCTI	THF	30
3	ポリビニルアセテート／DPP	トルエン	14
4	DPP	水	0

【0020】(試験例) 顔料の仕込み量、モノマー濃度を変化させ、実施例 1 を繰り返した。グラフト重合直後の顔料の反応容器内における状態を次の表 2 ～ 4 に示

す。表 2 は Ar プラズマ処理の場合、表 3 は N<sub>2</sub> プラズマ処理の場合及び表 3 はプラズマ処理をしなかった場合である。

表 2 : Ar プラズマ処理

		モノマー濃度 (%)		
		1 %	5 %	10 %
顔料量 (g)	1 g	D	D	D
	5 g	D, UD	D, UD	D, UD
	10 g	D, UD	Coag(soft)	Coag(hard)

表 3 : N<sub>2</sub> プラズマ処理

		モノマー濃度 (%)		
		1 %	5 %	10 %
顔料量 (g)	1 g	D	D	D
	5 g	D, UD	D, UD	D, UD
	10 g	D, UD	Viscous	Coag(soft)

表 4 : プラズマ処理なし

		モノマー濃度 (重量%)		
		1 %	5 %	10 %
顔料量 (g)	1 g	D	D	D
	5 g	SC	SC	SC
	10 g	SC	SC	SC

D : 分散している      Viscous : 粘性がある

UD : 分散していない顔料がある      SC : ソフトケーキ状

Coag : 凝固体を形成している。

上記表 2 及び 3 から明らかなように、グラフト重合直後の顔料の状態は、顔料の仕込み量が 1 g (グラフト重合の際の顔料濃度は約 3.3 重量%)、モノマー濃度 1~10 重量%の場合は分散した状態のものであるが、顔料の仕込み量が 5 g (グラフト重合の際の顔料濃度は約 16.5 重量%) 及び 10 g (グラフト重合の際の顔料濃度は約 33.3 重量%) と増加すると、分散していない顔料 (ゲル化した顔料) を含むようになり (D, UD)、更には粘性がある生成物或いは凝固体が生成する。また、プラズマ処理しない場合 (表 4) は、グラフトしていない顔料とポリマーとの混合物が生成し、得

られる顔料はポリマーがグラフトしていないので溶媒に対する分散性は改善されない。

【0021】

【発明の効果】本発明では、有機顔料として比表面積が 2~250 m<sup>2</sup>/g のものを採用したことにより、プラズマ照射により顔料表面の変成に必要な適度な量のラジカルが生成し、グラフト重合により表面に 5~200% でポリマーがグラフトした顔料が得られ、該グラフトポリマーは使用したモノマーの繰返し単位からなる線状ポリマーであり、架橋したポリマー及び未グラフトポリマーは実質的に含んでいない。このような構成の本発明

の有機顔料粉末は種々の溶媒に対して容易に分散させることができ、得られる分散液に於ける分散安定性は極めて優れている。従って、本発明の有機顔料粉末は、プラスチックへの配合剤として、或いは塗料やインク用の顔料として有用なものである。また本発明の製造方法においては、グラフト重合を溶媒中顔料濃度が0.1～13重量%、モノマー濃度が0.05～20重量%で実施することにより、架橋したポリマー及び未グラフトポリマーの非常に少ない実質的に線状ポリマーが表面にグラフトした溶媒に対する分散安定性の優れた顔料が得られる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に使用されるプラズマ開始グラフト重合装置の説明図である。

【符号の説明】

- 1 反応装置
- 2 モノマー容器
- 3 不活性ガス導入口
- 4 真空吸引系
- 5 圧力ゲージ
- 6 電極
- 7 RFジェネレーター

【図1】

